

УДК 54.057

Зависимость структуры многослойного оксида графена от степени графитизации исходного графита

А. А. Абакумов¹, И. Б. Бычко¹, А. С. Николенко², П. Е. Стрижак¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: abakumov0aa@gmail.com

² Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины
просп. Науки, 41, Киев 03028, Украина

Показано, что структура многослойного оксида графена (GrO), синтезированного по методу Тура, существенно зависит от степени графитизации (g) и размера частиц исходного графита. Полученный GrO охарактеризован методами рамановской и инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции и элементного анализа. GrO содержит карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы, а также фрагменты C–O–C. Зависимость мольного соотношения O/C для GrO от степени графитизации исходного графита является немонотонной с максимумом при $g \approx 90\%$.

Ключевые слова: графит, степень графитизации, оксид графена.

Оксид графена (GO) представляет собой графеновый слой, углеродная решетка которого функционализована кислородсодержащими группами [1]. Наиболее распространенный подход к получению GO состоит в обработке графита окислителями в среде концентрированных кислот [1]. Формирование кислородсодержащих групп и нарушение графитовой структуры в результате окисления приводят к значительному увеличению межслоевого расстояния, что снижает взаимодействие между слоями [1]. Вследствие этого в водных средах может происходить спонтанное образование монослойных частиц, которые при высыхании могут агломерировать с образованием многослойного оксида графена (GrO), в частицах которого количество слоев не превышает десяти [1—3].

Такие структурные характеристики GrO, как межслоевое расстояние, количество слоев в частице, мольное соотношение O/C и функциональный состав, зависят от способа его получения [4]. Методы синтеза GrO включают использование двух типов окислителя: хлората калия (методы Броди, Штауденмаера, Гоффмана) и перманганата калия (методы Хаммерса и Тура) [1, 4]. Окисление графита хлоратом калия по методу Броди приводит к формированию таких кислородсодержащих групп в структуре GrO, как третичные спиртовые, эпоксидные либо перекисные [4]. Окисление графита перманганатом калия по

методу Хаммерса или Тура позволяет получить продукт, содержащий, помимо вышеупомянутых групп, также карбонильные и карбоксильные [4].

Процесс окисления графита происходит в результате интеркалирования кислот в присутствии окислителей. Эффективность окисления графита обусловлена протеканием интеркалирования, которое зависит не только от условий процесса, но и таких характеристик графита, как размеры частиц и степень графитизации (g) [5, 6]. Показано, что по мере уменьшения латерального размера графитового кристаллита возрастает удельное содержание карбонильных и карбоксильных групп в GrO, полученном по методу Хаммерса [6]. Мольное соотношение O/C в продукте синтеза по Броди увеличивается антибатно размеру частиц графита, что отражается на способности GrO к восстановлению и расслоению [7]. Также известно, что турбостратные графиты, характеризующиеся низкой g, менее склонны к образованию соединений интеркалирования, чем высокографитизированные материалы [5]. Следовательно, величина g исходного графита также может быть фактором, определяющим эффективность его окисления, выражающуюся мольным соотношением C/O либо O/C GrO, а также структуру полученного GrO [1, 8]. Анализ литературы показал, что публикации, в которых рассматривается влияние величины параметра g графита на структуру GrO, отсутствуют.

Настоящая работа посвящена установлению влияния степени графитизации исходного графита на структуру GrO. Для этого синтезирована серия образцов GrO из графитов разной степени графитизации, имеющих разный размер частиц, и исследована их структура методами рамановской и инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции, а также установлен элементный состав полученных материалов.

Экспериментальная часть

Образцы GrO синтезировали из графитов Alfa Aesar Graphite flake с размером частиц 7—10 мкм (A-Gr), Fischer Scientific Graphite Powder с размером частиц <20 мкм (F-Gr) и ГСМ-1 Завальевского графитового комбината со средним размером частиц 500 мкм (G-Gr) по методу Тура [9]. Навеску графита массой 1 г вносили в смесь 120 мл концентрированной серной и 13 мл концентрированной ортофосфорной кислот, затем равными порциями с интервалами в 10 мин вводили 6 г перманганата калия, после чего повышали температуру смеси до 50 °С и выдерживали в течение 12—14 ч. После завершения реакции смесь выливали на лед, приготовленный из 170 мл 0,3 %-ного водного раствора перекиси водорода. При синтезе GrO из графита F-Gr применяли 0,4 %-ный раствор перекиси водорода. Полученный продукт промывали дистиллированной водой путем многократного центрифугирования до тех пор, пока pH промывных вод не становился нейтральным. Образцы GrO высушивали при температуре 60 °С в течение 12 ч. Полученные материалы обозначены как A-GrO, F-GrO и G-GrO соответственно.

Рамановские спектры образцов регистрировали на приборе T64000 фирмы «Horiba Jobin Yvon» с применением лазерного луча с длиной волны 488 нм. Латеральный размер кристаллита L_a графитовых материалов устанавливали по данным рамановской спектроскопии в соответствии с уравнением [10]

$$L_a = C(\lambda)(I_D/I_G)^{-1}, \quad (1)$$

где L_a — латеральный размер графитового кристаллита, нм; $C(\lambda) = 4,4$ — постоянная, нм; I_D/I_G — отношение интенсивностей D- и G-полос рамановского спектра. Уравнение (1) применяли для расчета размеров кристаллитов только графитовых образцов.

Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker AXS»), оборудованном CuK_α -источником рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0,154$ нм. Размер кристаллитов по направлению нормали к латеральной плоскости L_c для образцов графитов и GrO определяли по уравнению Шеррера [11, 12]

$$L_c = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2} \cos \theta_{002}}, \quad (2)$$

где $K = 0,89$ — безразмерный коэффициент диско-видной формы графитовых частиц по направлению нормали к графитовой плоскости; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — ширина рефлекса (002) на полувысоте, радианы угла 2θ ; $\beta_n = 0,13$ — приборное уширение рефлекса, радианы угла 2θ ; θ_{002} — угол дифракции, соответствующий рефлексу (002), град. Латеральный размер кристаллита L_a для образцов графита определяли по уравнению Шеррера [13]

$$L_a = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2} \cos \theta_{100}}, \quad (3)$$

где $K = 1,84$ — безразмерный коэффициент диско-видной формы графитовых частиц по направлению латеральной плоскости; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — ширина рефлекса (100) на полувысоте, радианы угла 2θ ; $\beta_n = 0,13$ — приборное уширение рефлекса, радианы 2θ угла; θ_{100} — угол дифракции, соответствующий рефлексу (100), град.

Степень графитизации (g) вычисляли по уравнению [11]

$$g = \frac{3,44 - d_{002}}{3,44 - 3,354} \cdot 100, \quad (4)$$

где d_{002} — межслоевое расстояние плоскостей (002); 3,44 — межслоевое расстояние турбостратного графита, Å; 3,354 — межслоевое расстояние для идеального графита, Å.

Регистрацию ИК-спектров с фурье-преобразованием осуществляли на приборе «Spectrum-One» («Perkin Elmer») в диапазоне 700—3000 cm^{-1} с инкрементом 0,5 cm^{-1} . Образцы готовили путем таблетирования смеси 0,1 мг исследуемого материала и 100 мг бромида калия.

Для установления содержания воды в материалах GrO навеску образца массой 400 мг заливали 50 мл обезвоженного ацетонитрила и выдерживали смесь в течение 1 сут. Затем из надосадочной жидкости отбирали аликвоту и определяли содержание воды на титраторе «Эксперт-007М» в режиме бипотенциометрического титрования по методу Фишера. Также определяли содержание воды в обезвоженном ацетонитриле, которое потом вычитали из значений опытных проб. Установленное количество воды приводили к массовому процентному содержанию в твердом образце.

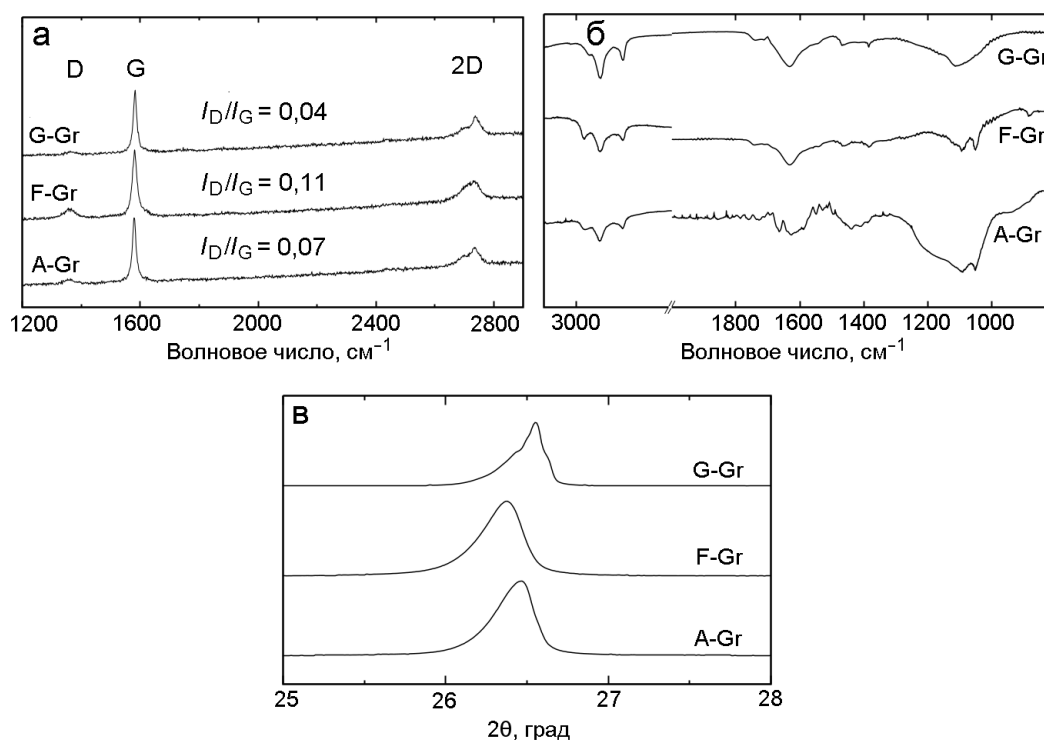


Рис. 1. Рамановские спектры (а), ИК-спектры (б) и дифрактограммы (в) образцов исходного графита.

Содержание азота, водорода и углерода определяли на анализаторе «Carlo Erba 1106». Количество кислорода, входящего в состав GrO, вычисляли по разности массы навески между суммарной массой водорода, углерода, азота и кислорода воды.

Результаты и обсуждение

Образцы графита. Приведенные на рис. 1, а рамановские спектры образцов А-Gr, F-Gr и G-Gr, типичные для графитовых материалов, содержат три сигнала: D-полосу при $\sim 1350\text{ см}^{-1}$, G-полосу при $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ и 2D-полосу в диапазоне $2700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. Соотношение интенсивностей D- и G-полос I_D/I_G для G-Gr, A-Gr и F-Gr составляет 0,04; 0,07 и 0,11 соответственно. Спектры A-Gr и G-Gr содержат 2D-полосы, бимодальная форма которых указывает на высокую степень графитизации материалов [13]. Спектр F-Gr содержит 2D-полосу унимодальной формы, характерной для турбостратных графитов с увеличенным межслоевым расстоянием. Анализ формы 2D-полос указывает на то, что образец F-Gr обладает наименее графитизированной структурой, в то время как A-Gr и G-Gr можно рассматривать как высокографитизированные материалы [13].

ИК-спектры графитов, представленные на рис. 1, б, содержат линии при $2800\text{—}2900\text{ см}^{-1}$, отнесенные к валентным асимметричным и симметричным колебаниям алифатических C–H-связей [14]. Слабо разрешенные полосы в диапазоне $1720\text{—}1730\text{ см}^{-1}$ обу-

Таблица 1

Размеры и межслоевые расстояния кристаллитов графитовых материалов

Образец	d_{002} , нм	g, %	L_c , нм	L_a , нм	
				Уравнение (1)*	Уравнение (3)**
A-Gr	0,336	93	33	63	65
F-Gr	0,338	70	31	40	42
G-Gr	0,335	>99	55	110	87

* По данным рамановской спектроскопии; ** по данным рентгеновской дифракции.

словлены валентными колебаниями C=O карбонильных групп, полоса при 1600 см^{-1} соответствует валентным колебаниям C=C-связей графеновых плоскостей. Полосы $1380\text{—}1390\text{ см}^{-1}$ и $1050\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями фрагментов O–H гидроксильных групп и валентными колебаниями C–O-компонент гидроксильных и эфирных групп соответственно [14].

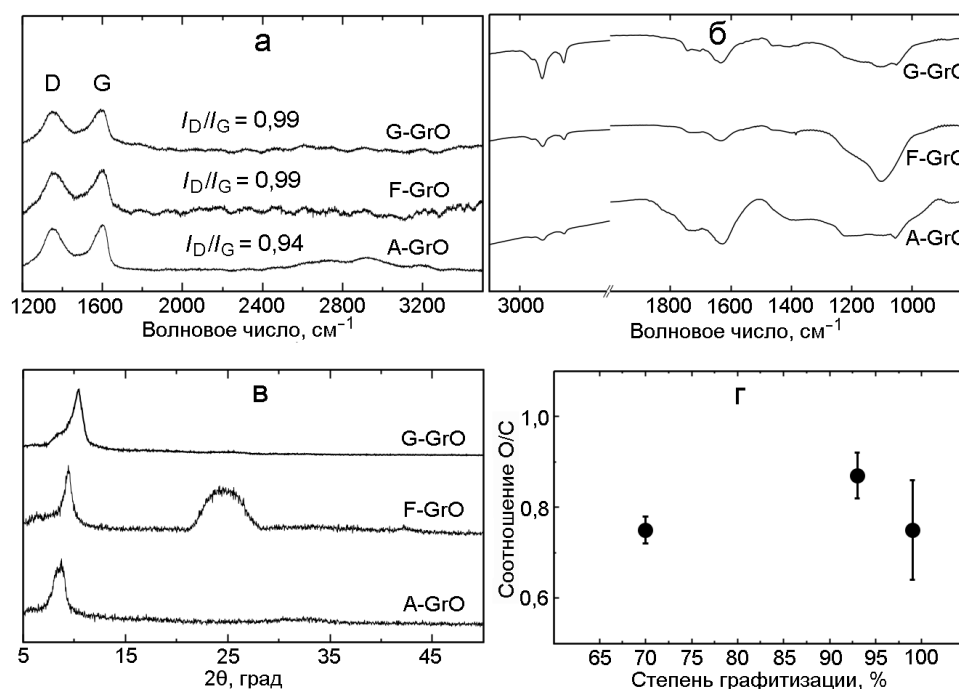


Рис. 2. Рамановские спектры (а), ИК-спектры (б) и дифрактограммы (в) образцов многослойного оксида графена; зависимость мольного соотношения O/C многослойного оксида графена от величины g исходного графита (г).

Дифрактограммы графитов приведены на рис. 1, в. Пик (002) рефлекса в дифрактограмме F-Gr смещен в область меньших углов по сравнению с линиями для A-Gr и G-Gr. Ширина рефлексов A-Gr и F-Gr не превышает $0,35^\circ 2\theta$, что свидетельствует об узком распределении размеров кристаллитов по направлению нормали к графитовым плоскостям [11].

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что размеры кристаллитов и степень графитизации материалов уменьшаются в ряду G-Gr — A-Gr — F-Gr. Размеры латеральной плоскости кристаллитов L_a , рассчитанные по уравнению Шеррера, согласуются с величинами, полученными по данным рамановской спектроскопии. Образец F-Gr характеризуется наибольшим межслоевым расстоянием, A-Gr — промежуточным и G-Gr — наименьшим значением d_{002} .

Графиты характеризуются планарной структурой, что подтверждается выраженной G-линией в рамановских спектрах и интенсивным узким рефлексом (002) в дифрактограммах. Образец F-Gr характеризуется минимальным значением параметра g и размерами кристаллита. По мере увеличения межслоевого расстояния взаимодействие между графитовыми слоями уменьшается, что приводит к нарушению порядка расположения слоев по направлению нормали к плоскостям. Разупорядочение ориентации слоев друг относительно друга выражается в

унимодальной форме 2D-полосы, что наблюдается в рамановском спектре F-Gr. Максимальное значение соотношения I_D/I_G в рамановском спектре F-Gr свидетельствует о наибольшем содержании дефектов в структуре, которые также уменьшают взаимодействие между слоями и приводят к разупорядочению и образованию графита с турбостратной структурой.

Образцы многослойного оксида графена. Приведенные на рис. 2, а рамановские спектры образцов GrO содержат D- и G-полосы. Соотношения I_D/I_G составляют 0,94 в спектре A-GrO и 0,99 в спектрах F-GrO и G-GrO, что указывает на увеличившееся количество дефектов в графеновых плоскостях [13]. Диапазон $2700\text{—}3200\text{ см}^{-1}$ не содержит выраженных 2D-полос, что свидетельствует о нарушении ориентации слоев по направлению нормали к графеновым слоям друг относительно друга и уменьшению взаимодействия между ними. Значительные отличия между рамановскими спектрами исходных графитов и образцов GrO указывают на изменение графитовой структуры вследствие окисления [9, 13, 14].

ИК-спектры образцов GrO, представленные на рис. 2, б, содержат полосы колебаний C–H $2800\text{—}2900\text{ см}^{-1}$, C=O $\sim 1720\text{ см}^{-1}$, C=C $\sim 1600\text{ см}^{-1}$, деформационных колебаний O–H гидроксильных и карбоксильных групп при $1380\text{—}1390\text{ см}^{-1}$, а также полосы валентных колебаний C–O составляющих фрагментов C–O–C и гидроксильных групп при

Таблица 2

Размеры и межплоскостные расстояния кристаллитов, мольные соотношения О/С и содержание воды для образцов многослойного оксида графена

Образец	d_{002} , нм	L_c , нм	О/С	Содержание воды, % мас.
A-GrO	1,04	5	$0,87 \pm 0,05$	$23,9 \pm 1,8$
F-GrO	0,95	7	$0,75 \pm 0,03$	$20,5 \pm 1,4$
G-GrO	0,85	7	$0,75 \pm 0,11$	$22,2 \pm 5,0$

1050—1100 см^{-1} [9, 14]. Отличительной особенностью ИК-спектров GrO в сравнении с ИК-спектрами графитов является присутствие выраженной полосы фрагментов С–О–С при 1220 см^{-1} [9, 14]. Характерной чертой спектра F-GrO является выраженная линия в диапазоне 1050—1100 см^{-1} , что может быть обусловлено повышенным содержанием фрагментов С–О–С. Общими для ИК-спектров графитов и GrO являются полосы алифатических С–Н-связей, что указывает на важную особенность окисления графита по методу Тура, так как применение данного подхода сохраняет присутствие групп, содержащих С–Н-связи.

Дифрактограммы GrO содержат рефлексы в диапазоне 2θ 8,5°—10,5° (рис. 2, в). Наличие дифракционных пиков указывает на присутствие неокисленных графеновых участков внутри графитовых плоскостей, которые перекрываются по направлению (002) [15]. Особенностью дифрактограммы F-GrO является наличие рефлекса при 2θ 24,7°, соответствующего межслоевому расстоянию 0,36 нм. Такое межслоевое расстояние может свидетельствовать о наличии незначительного количества функциональных групп между слоями этой фракции, которая может быть обозначена как слабо окисленная [16]. Малые размеры частиц слабо окисленной составляющей F-GrO, а также присутствие в ней частиц с разными величинами L_c могут обуславливать форму рефлекса при 2θ 24,7°. Слабо окисленная фракция F-GrO характеризуется меньшим по сравнению с окисленной составляющей значением $L_c = 1,9$ нм.

Толщина кристаллитов GrO не превышает 10 нм, как следует из данных, приведенных в табл. 2. Межслоевые расстояния находятся в интервале 0,8—1,1 нм, что согласуется с литературными данными [9, 15, 16]. Все образцы GrO характеризуются содержанием воды в диапазоне 20—24 %. Величины мольных соотношений О/С материалов GrO ук-

зывают на высокое содержание кислорода. Это может быть объяснено тем, что при определении содержания воды во время пробоподготовки не вся вода перешла в ацетонитрил, либо тем, что в полученных материалах присутствует значительное количество фракции с высокой степенью функционализации [17].

Исходные графитовые материалы характеризуются меньшим межслоевым расстоянием d_{002} по сравнению с образцами GrO, что следует из анализа данных табл. 1 и 2. Указанное отличие величины d_{002} обусловлено образованием кислородсодержащих групп в результате окисления и интеркалированием воды в GrO [15, 16]. Отличительными особенностями рамановских спектров GrO в сравнении со спектрами графитов являются большие значения соотношения I_D/I_G , а также отсутствие выраженных полос в диапазоне 2800—3200 см^{-1} , чувствительных к взаимному расположению слоев вдоль направления нормали к плоскостям и величине межслоевого расстояния [13]. Сопоставление рамановских спектров графитов и GrO позволяет заключить, что окисление графитов приводит к увеличению количества дефектов в структуре графитовой плоскости, на что указывает увеличение параметра I_D/I_G и, как следствие, к нарушению ориентации слоев относительно друг друга [13]. Окисление графита приводит к уменьшению L_c частиц, как следует из сопоставления данных табл. 1 и 2 [10, 15]. Функциональный состав всех образцов GrO представлен в виде карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп, а также С–О–С-связей и графеновых участков слоев.

Известно, что процесс окисления графита включает стадию интеркалирования кислот в присутствии перманганата калия [5, 15]. Уменьшение степени графитизации графита отражается на его способности к образованию соединений интеркалирования и обуславливает уменьшение количества интеркалированных кислоты и перманганата калия [5]. Анализ данных на рис. 2, г показывает, что зависимость мольного соотношения О/С образцов GrO от степени графитизации исходного графита не является монотонной. Несмотря на то что увеличение степени графитизации способствует формированию соединений интеркалирования, влияние на мольное соотношение О/С также может оказывать и размер частиц, увеличение которого может замедлять диффузию кислот и окислителей в графите [15].

Таким образом, продемонстрировано, что степень графитизации исходного графита является параметром, который может влиять на структуру GrO. Функциональный состав всех синтезированных материалов представлен карбонильными, карбоксильными и гидроксильными группами, а также фрагментами

C–O–C. Показано, що залежність мольного соотношения O/C GrO від ступеню графітизації вихідного графіту може носити немонотонний характер, так як на протекання окислення також може впливати розмір частинок вихідного графіту, збільшення якого уповільнює дифузію кислот і окислювачів в процесі синтезу. Представлені дані вказують на те, що для воспроизводимого отримання багатослойного оксиду графену за методом Тура необхідно застосовувати графіт однієї і тієї ж ступеню графітизації і розміру частинок.

Представлена робота виконана в рамках комплексної програми наукових досліджень «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» НАН України (договір № 5-18) і цільової комплексної програми досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» (договір № 29/18-Н).

Література

1. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2010. — **39**. — P. 228—240.
2. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T. et al. // Carbon. — 2013. — **65**. — P. 1—13.
3. Dimiev A., Kosynkin D. V., Alemany L. B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — **134**. — P. 2815—2822.
4. Chua C. K., Sofer Z., Pumera M. // Chemistry. — 2012. — **18**, N 42. — 13453-9.
5. Seiler S., Halbig C. E., Grote F. et al. // Nat. Commun. — 2018. — **9**. — P. 836.
6. Botas C., Alvarez P., Blanco C. et al. // Carbon. — 2012. — **50**, N 1. — P. 275—282.
7. Dao T. D., Jeong H. M. // Mat. Res. Bull. — 2015. — **70**. — P. 651—657.
8. Zhou S., Bongiorno A. // Sci. Rep. — 2013. — **3**. — P. 2484.
9. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M. et al. // ACS Nano. — 2010. — **4**, N 8. — P. 4806—4814.
10. Ferrari A. C. // Sol. State. Commun. — 2007. — **143**. — P. 47—57.
11. Feret F. R. // Analyst. — 1998. — **123**. — P. 595—600.
12. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A. et al. // Electr. Spec. and Relat. Phenom. — 2014. — **195**. — P. 145—154.
13. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2007. — **9**. — P. 1276—1291.
14. Eigler S., Dotzer C., Hirsch A. // Carbon. — 2012. — **50**. — P. 3666—3673.
15. Dimiev A. M., Tour J. M. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 3. — P. 3060—3068.
16. Morimoto N., Kubo T., Nishina Y. // Sci. Rep. — 2016. — **6**. — 21715.
17. Rourke J. P., Pandey P. A., Moore J. J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2011. — **50**. — P. 3137—3177.

Поступила в редакцію 1 червня 2018 г.

В остаточному варіанті 20 червня 2018 г.

Залежність структури багатослойного оксиду графену від ступеню графітизації початкового графіту

О. О. Абакумов¹, І. Б. Бичко¹, А. С. Ніколенко², П. Є. Стрижак¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: abakumov0aa@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
просп. Науки, 41, Київ 03028, Україна

Показано, що структура багатослойного оксиду графену (GrO), синтезованого за методом Тура, суттєво залежить від ступеню графітизації (*g*) та розміру частинок початкового графіту. Одержаний GrO охарактеризовано методами раманівської та інфрачервоної спектроскопії, рентгенівської дифракції та елементного аналізу. GrO містить карбонільні, карбоксильні та гідроксильні групи, а також фрагменти C–O–C. Залежність мольного співвідношення O/C для GrO від ступеню графітизації початкового графіту є немонотонною з максимумом при *g* ≈ 90 %.

Ключові слова: графіт, ступінь графітизації, оксид графену.

Multilayer Graphene Oxide Structure Dependence on the Graphitization Degree of Initial Graphite

A. A. Abakumov¹, I. B. Bychko¹, A. S. Nikolenko², P. E. Strizhak¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: abakumov0aa@gmail.com

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 41, Kyiv 03028, Ukraine

It was shown that the structure of multilayer graphene oxide (GrO) synthesized by Tour method substantially depends on graphitization degree (g) and particle size of initial graphite. Obtained GrO are characterized by means of Raman and infrared spectroscopy, X-ray diffraction and elementary analysis. GrO contains carbonyl, carboxyl, and hydroxyl groups as well as C–O–C fragments. Dependence of molar O/C ratio of GrO on graphitization degree of parent graphite is nonmonotonic with maximum at $g \approx 90\%$.

Key words: graphite, graphitization degree, graphene oxide.